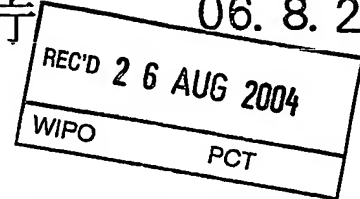


Best Available Copy

PCT/JP 2004/011642

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

06. 8. 2004



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 8 月 8 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 2 9 0 7 5 4
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 2 9 0 7 5 4]

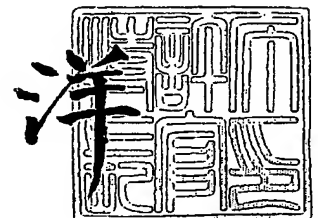
出 願 人
Applicant(s): 昭和電工株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

2 0 0 4 年 7 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 6 6 3 5 5

【書類名】 特許願
【整理番号】 P03486-010
【提出日】 平成15年 8月 8日
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 - 1 昭和電工株式会社 ガス・化
 成品事業部 生産・技術統括部内
 【氏名】 小 島 忠 昭
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 - 1 昭和電工株式会社 ガス・化
 成品事業部 生産・技術統括部内
 【氏名】 田 口 裕 康
【特許出願人】
 【識別番号】 000002004
 【氏名又は名称】 昭和電工株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100081994
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鈴 木 俊一郎
【選任した代理人】
 【識別番号】 100103218
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 牧 村 浩 次
【選任した代理人】
 【識別番号】 100107043
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高 畑 ちより
【選任した代理人】
 【識別番号】 100110917
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鈴 木 亨
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 014535
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9815946

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

基材表面に無光沢メッキ膜を形成し、該無光沢メッキ膜の表面に硫黄化合物または窒素化合物を含む無電解メッキ膜を形成し、該無電解メッキ膜の表面に黒色膜を形成することを特徴とする黒色膜付基材の製造方法。

【請求項 2】

無光沢メッキ膜が、無光沢ニッケルメッキ膜または無光沢ニッケル合金メッキ膜である請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

無光沢ニッケルメッキ膜および無光沢ニッケル合金メッキ膜が、電解法または無電解法によって形成される請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

無光沢ニッケル合金メッキ膜を形成するニッケル合金が、ニッケルーリン合金、ニッケルーホウ素合金またはニッケルーリンーホウ素合金である請求項 2 または 3 に記載の製造方法。

【請求項 5】

無電解メッキ膜が、無電解ニッケルメッキ膜または無電解ニッケル合金メッキ膜である請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 6】

無電解ニッケル合金メッキ膜を形成するニッケル合金が、ニッケルーリン合金、ニッケルーホウ素合金またはニッケルーリンーホウ素合金である請求項 5 に記載の製造方法。

【請求項 7】

黒色膜が、ニッケル酸化物を主成分とする黒色膜である請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 8】

表面の少なくとも一部に凹凸を形成させた基材表面に、硫黄化合物または窒素化合物を添加剤として含む無電解メッキ膜を形成し、該無電解メッキ膜の表面に黒色膜を形成することを特徴とする黒色膜付基材の製造方法。

【請求項 9】

基材表面の凹凸が、ショットブラストを施工することにより形成されるか、または表面をエッチングすることにより形成される請求項 8 に記載の製造方法。

【請求項 10】

無電解メッキ膜が、無電解ニッケルメッキ膜または無電解ニッケル合金メッキ膜である請求項 8 に記載の製造方法。

【請求項 11】

無電解ニッケル合金メッキ膜が、ニッケルーリン合金膜、ニッケルーホウ素合金膜およびニッケルーリンーホウ素合金膜からなる群から選ばれる少なくとも 1 種のメッキ膜である請求項 10 に記載の製造方法。

【請求項 12】

黒色膜が、ニッケル酸化物を主成分とする黒色膜である請求項 8 に記載の製造方法。

【請求項 13】

基材表面に無光沢複合メッキ膜を形成し、該無光沢複合メッキ膜の表面に硫黄化合物または窒素化合物を含む無電解メッキ膜を形成し、該無電解メッキ膜の表面に黒色膜を形成することを特徴とする黒色膜付基材の製造方法。

【請求項 14】

無光沢複合メッキ膜が、非導電粒子を共析させて得られた無光沢メッキ膜である請求項 13 に記載の製造方法。

【請求項 15】

無光沢複合メッキ膜が、無光沢複合ニッケルメッキ膜または無光沢複合ニッケル合金メッキ膜である請求項 14 に記載の製造方法。

【請求項 16】

無光沢複合ニッケルメッキ膜および無光沢複合ニッケル合金メッキ膜が、電解法または無電解法によって形成される請求項 15 に記載の製造方法。

【請求項 17】

無光沢複合ニッケル合金メッキ膜を形成する合金が、ニッケルーリン合金、ニッケルーホウ素合金またはニッケルーリンーホウ素合金である請求項 15 または 16 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 18】

基材表面に、無光沢メッキ膜と、該無光沢メッキ膜の表面に形成された硫黄化合物または窒素化合物を含む無電解メッキ膜と、該無電解メッキ膜の表面に形成された黒色膜を有することを特徴とする黒色膜付基材。

【請求項 19】

無光沢メッキ膜が、無光沢ニッケルメッキ膜または無光沢ニッケル合金メッキ膜である請求項 18 に記載の黒色膜付基材。

【請求項 20】

無光沢ニッケルメッキ膜および無光沢ニッケル合金メッキ膜が、電解法または無電解法によって形成される請求項 18 に記載の黒色膜付基材。

【請求項 21】

無光沢ニッケル合金メッキ膜を形成するニッケル合金が、ニッケルーリン合金、ニッケルーホウ素合金またはニッケルーリンーホウ素合金である請求項 19 または 20 に記載の黒色膜付基材。

【請求項 22】

無電解メッキ膜が、無電解ニッケルメッキ膜または無電解ニッケル合金メッキ膜である請求項 18 に記載の黒色膜付基材。

【請求項 23】

無電解ニッケル合金メッキ膜を形成するニッケル合金が、ニッケルーリン合金、ニッケルーホウ素合金またはニッケルーリンーホウ素合金である請求項 22 に記載の黒色膜付基材。

【請求項 24】

黒色膜が、ニッケル酸化物を主成分とする黒色膜である請求項 18 に記載の黒色膜付基材。

【請求項 25】

表面の少なくとも一部に凹凸を形成させた基材表面に、硫黄化合物または窒素化合物を添加剤として含む無電解メッキ膜と、該無電解メッキ膜の表面に形成された黒色膜を有することを特徴とする黒色膜付基材。

【請求項 26】

基材表面の凹凸が、ショットブラストを施工することにより形成されているか、または表面をエッチングすることにより形成されている請求項 25 に記載の黒色膜付基材。

【請求項 27】

無電解メッキ膜が、無電解ニッケルメッキ膜または無電解ニッケル合金メッキ膜である請求項 25 に記載の黒色膜付基材。

【請求項 28】

無電解ニッケル合金メッキ膜が、ニッケルーリン合金膜、ニッケルーホウ素合金膜およびニッケルーリンーホウ素合金膜からなる群から選ばれる少なくとも 1 種のメッキ膜である請求項 27 に記載の黒色膜付基材。

【請求項 29】

黒色膜が、ニッケル酸化物を主成分とする黒色膜である請求項 25 に記載の黒色膜付基材。

【請求項 30】

基材表面に、無光沢複合メッキ膜と、該無光沢複合メッキ膜の表面に形成された硫黄化合物または窒素化合物を含む無電解メッキ膜と、該無電解メッキ膜の表面に形成された黒色

膜を有することを特徴とする黒色膜付基材。

【請求項 31】

無光沢複合メッキ膜が、非導電粒子を含有する無光沢メッキ膜である請求項 30 に記載の黒色膜付基材。

【請求項 32】

無光沢複合メッキ膜が、無光沢複合ニッケルメッキ膜または無光沢複合ニッケル合金メッキ膜である請求項 30 に記載の黒色膜付基材。

【請求項 33】

無光沢複合ニッケルメッキ膜および無光沢複合ニッケル合金メッキ膜が、電解法または無電解法によって形成される請求項 32 に記載の黒色膜付基材。

【請求項 34】

無光沢複合ニッケル合金メッキ膜を形成する合金が、ニッケルーリン合金、ニッケルーホウ素合金またはニッケルーリンーホウ素合金である請求項 32 または 33 に記載の黒色膜付基材。

【請求項 35】

フッ化不働態膜を、黒色膜の表面に有する請求項 18～34 のいずれかに記載の黒色膜付基材。

【請求項 36】

基材が、アルミニウム、アルミニウム合金、銅、ステンレス、プラスチックまたはセラミックスである請求項 18～35 のいずれかに記載の黒色膜付基材。

【請求項 37】

請求項 18～36 のいずれかに記載の黒色膜付基材を表面に有する熱交換器部品。

【請求項 38】

請求項 18～36 のいずれかに記載の黒色膜付基材を表面に有する光学機器部品。

【請求項 39】

請求項 18～36 のいずれかに記載の黒色膜付基材を表面に有する回転機器または摺動部品。

【書類名】明細書

【発明の名称】黒色膜付基材の製造方法および黒色膜付基材

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属、プラスチックあるいはセラミックスなどの基材表面に、放熱特性に優れた黒色膜を有する黒色膜付基材の製造方法および黒色膜付基材に関する。

【0002】

さらに詳しくは、本発明は、半導体素子、真空機器、回転機器または熱交換器など摺動や摩擦などによって発熱したり、化学反応によって発熱・蓄熱したりする機器に用いられる基材表面に、放射率0.8以上の優れた放熱性を有した黒色膜を形成する方法、およびその被膜を有する優れた放熱特性を有する黒色膜付基材に関する。

【背景技術】

【0003】

近年、半導体素子、ディスプレイ等の電子機器または一般家庭に供給されるパーソナルコンピューター、家電製品などは高性能化に伴い、搭載しているICや半導体素子の発熱量が増大しており、熱対策が大きな問題となってきている。特に、精密部品の場合には、一般的に、ファンにより強制排熱するか、装置そのものに空気の流路を設け内部の熱をいわゆる対流伝熱によって自然放散するなどの対策を実施している。

【0004】

こうした精密機器の放熱性を向上させることで機器の内部温度を低下させ、熱に弱い部品を保護すること、あるいはICなどの発熱体自体の温度上昇を抑えることによって、安定的な動作や部品の長寿命化などが期待されている。

【0005】

一般に熱が伝わるメカニズムには、「熱伝導」、「対流伝熱」、「熱放射」の3種があり、「熱伝導」では固体内で高温部から低温部へと熱が移動している。「対流伝熱」では運動している流体と固体表面の間で熱が移動している。「熱放射」では物体の表面からその温度に応じて放射される電磁波により熱が移動している。従って放熱性能を考慮した場合、前述の3点について検討する必要がある。

【0006】

一般的に熱伝導による放熱性を向上させるには、熱伝導経路を短くすること、面積を大きくすること、そして熱伝導率の高い材料を用いることが必要である。高熱伝導性は金属の有する特徴的な性質であり、たとえば樹脂表面に無電解メッキにより金属膜を形成して熱伝導性を高め部材の放熱特性を高めることができる。特開2003-46022号公報は、エポキシ樹脂、ポリイミド材からなる樹脂材料基板に熱伝導性の高い金属としてCuメッキを施すことで放熱性を改善することが記載されている。

【0007】

対流伝熱については、接触する空気の量を増大させることが、もっとも効果的で開口部の面積または個数を増やすことが一般的である。

【0008】

熱放射に関しては、現在、高い放射率を部材に与えることで、熱放射による放熱量を増やす試みがいくつか取られている。高い放射率は、黒色表面を有する物質において顕著であり、黒色樹脂塗装、黒色アルマイト（陽極酸化皮膜）が実用化されている。

【0009】

しかしながら黒色樹脂塗装の場合は、塗料のベースとなる樹脂材料そのものの熱伝導性が金属に比べ著しく劣っており、黒色樹脂塗装は機器の放熱特性の効率の面からは優れたものとは言えない。

【0010】

一方黒色アルマイトは、アルミ基材の陽極酸化処理により形成され、基材の材料が一定のアルミニウム合金であるという制限があり、また被膜が微細な孔を有する特殊な形態をとることから、放出ガス特性に劣っているという欠点がある。

【0011】

他方金属黒色被膜としては、黒色ニッケルメッキ、黒色クロムメッキなどいくつか報告されている。これらはいずれも電解メッキ処理であり、発色させる工程が電極反応であるため、板材のような極めて単純な形状の基材にしか均一な金属黒色被膜を形成できないという欠点があった。

【0012】

さらにこれらの金属黒色皮膜は、プラズマ溶射で形成した場合で放射率は0.63、黒色クロムメッキで0.50、黒色Niメッキが0.42であると報告されている。金属黒色皮膜は、黒色樹脂塗装や黒色アルマイトに比べ大きく放射率が劣っているほか、反射率（光沢）についても金属被膜であるため、その特有の性質である金属光沢を有しており大きな欠点となっており改善が望まれていた。

【0013】

その一方で黒色皮膜は赤外線吸収特性などに優れることからエネルギーの吸収においても活用されている。特開平10-319381号公報に記載のライトバルブにおいては、光を熱エネルギーとして黒色の樹脂体に吸収して放熱板に伝熱した後に空気中に放熱させる方法が示されている。同様に、特開平10-184541号公報には、真空排気装置において、放射熱吸収材として黒色の表面処理を施した部材が設けられ、伝熱された後に容器外部に放熱されるシステムが示されている。

【0014】

真空機器は、構成部材がステンレスやアルミニウム、チタンといった金属から構成され、特に最近では放出ガス量を低減させ到達圧力を低下させる目的として、微細レベルにおいても表面の凸凹を少なくしほとんど鏡のような状態にすることがある。このようにした場合、反射率が大きくなり、赤外線による熱放射は壁面での鏡面反射を繰り返し他の部位において大きな熱負荷を与えることがある。

【0015】

放熱特性は、放射率が大きく関与しており、たとえば筐体を考えた場合、筐体温度と外部空間の温度に変化がない場合、筐体材料の放射率が高くなると放熱量も比例して増加するため、金属黒色皮膜は少なくとも0.6以上の放射率を有することが望まれている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

本発明は、熱伝導性に優れた表面の放射率を0.8以上に高めた黒色膜を有する基材を提供することを目的としており、またこの黒色膜付基材を備え、放熱性が高められた半導体素子、電子機器、真空機器などの製品を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明の概要は以下の通りである。

1. 基材表面に無光沢メッキ膜を形成し、該無光沢メッキ膜の表面に硫黄化合物または窒素化合物を含む無電解メッキ膜を形成し、該無電解メッキ膜の表面に黒色膜を形成することを特徴とする黒色膜付基材の製造方法。
2. 無光沢メッキ膜が、無光沢ニッケルメッキ膜または無光沢ニッケル合金メッキ膜である1に記載の製造方法。
3. 無光沢ニッケルメッキ膜および無光沢ニッケル合金メッキ膜が、電解法または無電解法によって形成される2に記載の製造方法。
4. 無光沢ニッケル合金メッキ膜を形成するニッケル合金が、ニッケルーリン合金、ニッケルーホウ素合金またはニッケルーリンーホウ素合金である2または3に記載の製造方法。
5. 無電解メッキ膜が、無電解ニッケルメッキ膜または無電解ニッケル合金メッキ膜である1に記載の製造方法。
6. 無電解ニッケル合金メッキ膜を形成するニッケル合金が、ニッケルーリン合金、ニッ

ケルーホウ素合金またはニッケルーリンーホウ素合金である 5 に記載の製造方法。

7. 黒色膜が、ニッケル酸化物を主成分とする黒色膜である 1 に記載の製造方法。

8. 表面の少なくとも一部に凹凸を形成させた基材表面に、硫黄化合物または窒素化合物を添加剤として含む無電解メッキ膜を形成し、該無電解メッキ膜の表面に黒色膜を形成することを特徴とする黒色膜付基材の製造方法。

9. 基材表面の凹凸が、ショットブラストを施工することにより形成されるか、または表面をエッチングすることにより形成される 8 に記載の製造方法。

10. 無電解メッキ膜が、無電解ニッケルメッキ膜または無電解ニッケル合金メッキ膜である 8 に記載の製造方法。

11. 無電解ニッケル合金メッキ膜が、ニッケルーリン合金膜、ニッケルーホウ素合金膜およびニッケルーリンーホウ素合金膜からなる群から選ばれる少なくとも 1 種のメッキ膜である 10 に記載の製造方法。

12. 黒色膜が、ニッケル酸化物を主成分とする黒色膜である 8 に記載の製造方法。

13. 基材表面に無光沢複合メッキ膜を形成し、該無光沢複合メッキ膜の表面に硫黄化合物または窒素化合物を含む無電解メッキ膜を形成し、該無電解メッキ膜の表面に黒色膜を形成することを特徴とする黒色膜付基材の製造方法。

14. 無光沢複合メッキ膜が、非導電粒子を共析させて得られた無光沢メッキ膜である 13 に記載の製造方法。

15. 無光沢複合メッキ膜が、無光沢複合ニッケルメッキ膜または無光沢複合ニッケル合金メッキ膜である 14 に記載の製造方法。

16. 無光沢複合ニッケルメッキ膜および無光沢複合ニッケル合金メッキ膜が、電解法または無電解法によって形成される 15 に記載の製造方法。

17. 無光沢複合ニッケル合金メッキ膜を形成する合金が、ニッケルーリン合金、ニッケルーホウ素合金またはニッケルーリンーホウ素合金である 15 または 16 のいずれかに記載の製造方法。

18. 基材表面に、無光沢メッキ膜と、該無光沢メッキ膜の表面に形成された硫黄化合物または窒素化合物を含む無電解メッキ膜と、該無電解メッキ膜の表面に形成された黒色膜を有することを特徴とする黒色膜付基材。

19. 無光沢メッキ膜が、無光沢ニッケルメッキ膜または無光沢ニッケル合金メッキ膜である 18 に記載の黒色膜付基材。

20. 無光沢ニッケルメッキ膜および無光沢ニッケル合金メッキ膜が、電解法または無電解法によって形成される 18 に記載の黒色膜付基材。

21. 無光沢ニッケル合金メッキ膜を形成するニッケル合金が、ニッケルーリン合金、ニッケルーホウ素合金またはニッケルーリンーホウ素合金である 19 または 20 に記載の黒色膜付基材。

22. 無電解メッキ膜が、無電解ニッケルメッキ膜または無電解ニッケル合金メッキ膜である 18 に記載の黒色膜付基材。

23. 無電解ニッケル合金メッキ膜を形成するニッケル合金が、ニッケルーリン合金、ニッケルーホウ素合金またはニッケルーリンーホウ素合金である 22 に記載の黒色膜付基材。

24. 黒色膜が、ニッケル酸化物を主成分とする黒色膜である 18 に記載の黒色膜付基材。

25. 表面の少なくとも一部に凹凸を形成させた基材表面に、硫黄化合物または窒素化合物を添加剤として含む無電解メッキ膜と、該無電解メッキ膜の表面に形成された黒色膜を有することを特徴とする黒色膜付基材。

26. 基材表面の凹凸が、ショットブラストを施工することにより形成されているか、または表面をエッチングすることにより形成されている 25 に記載の黒色膜付基材。

27. 無電解メッキ膜が、無電解ニッケルメッキ膜または無電解ニッケル合金メッキ膜である 25 に記載の黒色膜付基材。

28. 無電解ニッケル合金メッキ膜が、ニッケルーリン合金膜、ニッケルーホウ素合金膜

およびニッケル-リン-ホウ素合金膜からなる群から選ばれる少なくとも1種のメッキ膜である27に記載の黒色膜付基材。

29. 黒色膜が、ニッケル酸化物を主成分とする黒色膜である25に記載の黒色膜付基材。

30. 基材表面に、無光沢複合メッキ膜と、該無光沢複合メッキ膜の表面に形成された硫黄化合物または窒素化合物を含む無電解メッキ膜と、該無電解メッキ膜の表面に形成された黒色膜を有することを特徴とする黒色膜付基材。

31. 無光沢複合メッキ膜が、非導電粒子を含有する無光沢メッキ膜である30に記載の黒色膜付基材。

32. 無光沢複合メッキ膜が、無光沢複合ニッケルメッキ膜または無光沢複合ニッケル合金メッキ膜である30に記載の黒色膜付基材。

33. 無光沢複合ニッケルメッキ膜および無光沢複合ニッケル合金メッキ膜が、電解法または無電解法によって形成される32に記載の黒色膜付基材。

34. 無光沢複合ニッケル合金メッキ膜を形成する合金が、ニッケル-リン合金、ニッケル-ホウ素合金またはニッケル-リン-ホウ素合金である32または33に記載の黒色膜付基材。

35. フッ化不働態膜を、黒色膜の表面に有する18~34のいずれかに記載の黒色膜付基材。

36. 基材が、アルミニウム、アルミニウム合金、銅、ステンレス、プラスチックまたはセラミックスである18~35のいずれかに記載の黒色膜付基材。

37. 18~36のいずれかに記載の黒色膜付基材を表面に有する熱交換器部品。

38. 18~36のいずれかに記載の黒色膜付基材を表面に有する光学機器部品。

39. 18~36のいずれかに記載の黒色膜付基材を表面に有する回転機器または摺動部品。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、半導体素子あるいは真空機器に用いられる放射率0.8以上の優れた放熱特性を有する黒色膜を有する基材が得られる。この黒色膜付基材を備えた機器は、高い放熱特性を有し、機器の寿命が大幅に改善される他、熱交換器の効率が改善される。

【0019】

本発明の黒色膜付基材は、これまでの黒色膜に比べ、ハロゲン系の腐食性ガスに対する耐食性に優れ、放出ガスが少ないという優れた特性を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下に本発明を具体的に説明する。

【0021】

本発明の放熱性に優れた黒色膜付基材に用いられる基材としては、金属、プラスチック、セラミックスなどを用いることができる。

【0022】

このうち金属としては、たとえばアルミニウム、アルミニウム合金、チタン、チタン合金、鉄、ステンレス、銅、銅合金、マグネシウム、マグネシウム合金、ニッケル、ニッケル合金を挙げることができる。

【0023】

またプラスチックとしては、たとえばABS、ポリイミド、ポリアクリレート、ナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレンを挙げることができる。

【0024】

まず、これらの基材の表面には、金属メッキ被膜を形成するために、清浄化処理が施されることが好ましい。たとえば、酸洗い処理、ショットブラスト、溶剤もしくはアルカリ溶液を用いた脱脂、酸化膜除去処理、亜鉛置換処理、ニッケルストライク処理、シアン化銅ストライク処理等の基材に応じた公知の前処理が必要に応じて基材表面に行なわれる。

【0025】

基材表面にショットブラスト、あるいは酸アルカリエッチングを行なうことによって、基材表面に一定の凸凹を生じさせ、表面光沢を低減させることができ、より反射率の低いメッキ膜を形成することが可能となる。

【0026】

次いで、表面処理が行なわれた基材表面に、電解メッキまたは無電解メッキを施して無光沢メッキ膜を形成する。無光沢メッキ膜としては、銅、スズ、ニッケル、コバルト、またはこれらの合金等のメッキ膜が好ましい。メッキ膜の金属種がニッケルである場合には、ニッケル-リン合金、ニッケル-ホウ素合金、ニッケル-リン-ホウ素合金膜が好ましい。

【0027】

電解メッキとして、ニッケル膜を作成する場合、ニッケル塩としてスルファミン酸ニッケルを用いた「スルファミン酸ニッケル浴」、あるいは塩化ニッケルおよび硫酸ニッケルを用いる「ワット浴」等公知の手法を用いることができる。特に「ワット浴」は、添加する界面活性剤によって皮膜の凹凸を微細に変化させ、光沢、半光沢、無光沢のニッケル被膜が得られる。これらの表面の凸凹は表面の光沢度を変化させ、反射率の違いをもたらすことになり、最終的に放熱性に大きな影響をもたらすことになるため、十分な制御が必要である。

【0028】

さらにニッケルメッキ浴中に非導電性微粒子を懸濁させて、これをニッケルと共析させサテン状の無光沢ニッケル被膜を得ることができる。微粒子の粒径は、0.02~10ミクロンの範囲が適当であり、粒子が大きいほどより無光沢なニッケル被膜を得ることができる。その中でも粒径としては0.5ミクロン~3ミクロンとやや大きめの粒子が無光沢表面を得る上では好ましい。しかしながら粒子が大きくなると非メッキ物の形状に対して粒子の付着、共析が不均一となり外観の光沢も不均一となることがある。このため粒子の大きさと分散剤、光沢剤などの添加剤の選択を適正化することによって、最適な凸凹を表面に作り出すことができる。

【0029】

このような非導電性微粒子としては、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 等の酸化物、 SiC 、 WC 、 TiC 等の炭化物、 BN 、 AlN 、 Si_3N_4 等の窒化物などが用いられる。また、無機物粒子の他にポリテトラフルオロエチレン等の樹脂粒子が用いられる。

【0030】

次に無光沢メッキ膜上に無電解メッキ膜が形成されるが、この無電解メッキの金属種をニッケルとした場合、ニッケル塩に加えて還元剤としてのリン化合物もしくはホウ素化合物を含む無電解ニッケルメッキ浴を用いて行う。ニッケル塩としてはたとえば、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、酢酸ニッケル、および炭酸ニッケルを挙げることができる。リン化合物としては、たとえば、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウムなどを挙げることができる。ホウ素化合物としては、たとえば、ジメチルアミノホウ素、ジエチルアミノホウ素、および水素化ホウ素ナトリウムを挙げることができる。メッキ浴中のニッケル塩、リン化合物の比率はニッケル膜の膜組成に応じて適宜調整することができる。また各成分の濃度は、浴の安定性や析出速度などを考慮して決めることができるが、通常はニッケル塩濃度を5~50 g/L好ましくは20 g/L程度とすることが好ましい。

【0031】

さらにメッキ浴には、安定性、pH緩衝作用を考慮して、酢酸、リンゴ酸およびクエン酸などの有機酸、あるいはエチレンジアミン四酢酸等のキレート剤を添加することができる。

【0032】

メッキ浴中のニッケル化合物が自己分解して析出することを防止するため等の理由から、微量の硫黄化合物または窒素化合物を加えることが好ましい。具体的には硫黄化合物としては、チオ硫酸金属塩、硫化鉛、硫酸鉛、チオグリコール酸、チオ尿素、2-メチルカ

プトベンゾイルチアゾールなどが挙げられる。窒素化合物としては、硝酸鉛、硝酸ビスマス等の硝酸金属塩、グリシンを代表とするアミノ酸類、ピリジン、アニリン、ジエタノールアミンなどのアミン類などが挙げられ、このうち、硫化鉛、硝酸鉛などの金属塩が好ましい。添加した硫黄化合物や窒素化合物は、ニッケル化合物が自己分解を抑制する他、析出したこれらの化合物を含む無電解メッキ膜はやや耐酸化性能に劣った皮膜が形成されるため、この性質を利用してメッキ膜を黒色膜とする化成処理する際には好適となる。

【0033】

メッキ浴のpHは浴の安定性や析出速度などを考慮して、通常はpH4～9程度の弱酸性から弱アルカリ性に調整される。メッキ浴の温度は、浴の安定性と析出速度などを考慮して決められるが、通常は50℃～90℃が好ましい。メッキ液への浸漬時間を調整することで、無電解メッキ膜の層厚を適宜調整することができる。

【0034】

無電解メッキ膜の膜厚は、1ミクロンから20ミクロンであるが、下地の無光沢表面を維持し金属光沢を抑えることから、1ミクロンから10ミクロンであることが好ましい。

【0035】

このようにして形成された無電解メッキ膜の表面に、黒色皮膜を形成するには、析出させた無電解メッキ膜を化成処理によって、該メッキ膜の表面を黒色化させてもよく、無光沢となった無電解メッキ膜の表面上に電解メッキによって黒色クロムメッキ、黒色ニッケルメッキなどの黒色メッキ膜を形成してもよい。

【0036】

形成したメッキ膜の表面を黒色化する方法としては、酸化剤によってメッキ膜を酸化させる方法（化成処理法）が採用できる。化成処理法としては、特開昭57-174442号公報には、メッキ膜を過マンガン酸カリウム水溶液に浸漬し、酸化する方法が記載されている。さらに特開昭61-253383号公報には、ニッケルメッキ液にサッカリンなどの硫黄化合物を添加することでNiP皮膜に硫黄分を含有させ、酸化処理を促進させ黒色皮膜とする方法が記載されている。しかしながらこの方法では、均一で完全な硫化ニッケルの生成はできなく、不均一な黒色メッキとなり、膜の密着強度が落ちることがある。

【0037】

また特許第2023576号には、ニッケル無電解メッキ液中に窒素化合物を加えて無電解ニッケル皮膜を形成し、このニッケル皮膜を塩化第二鉄によって酸化処理して同様に黒色ニッケル無電解膜を得る方法が記載されている。この特許2023576号により形成された黒色皮膜は、反射率0.45程度と記載されており、黒色被膜となったが金属素地に比べ、メッキ膜の持つ金属皮膜特有の光沢を制御することが難しかった。

【0038】

本発明においては、黒色化工程は上記の方法を採用することもできるが、特に硝酸金属塩などの酸化性の強い金属塩の水溶液を用いて無電解メッキ膜の表面処理を行なうことが好ましく、具体的には、希硝酸に溶解した硝酸ニッケル水溶液を用いることができる。

【0039】

本発明は、基材表面粗化工程および無光沢メッキ膜の形成さらにその上に無電解メッキ膜を形成し、この無電解メッキ膜の表面を化成処理して表面を黒色化させることにより、これまで報告された黒色金属ニッケル皮膜の反射率を大幅に低減させ、その結果、複雑な形状でも安定的に、0.8以上の放射率を有する金属被膜を形成することができる。

【0040】

また、このような方法によって形成した黒色メッキ膜は、液相で成膜をしているため、そのままでは黒色メッキ膜の最表面への吸着水分、メッキ膜中に多量の水分を含み、この水分がメッキ膜の耐候性、耐食性、ひいては反射特性においても影響をもたし放熱特性が悪化させることがあり、それらを除去することが好ましい。

【0041】

そこで形成した黒色メッキ膜の性能向上を行うために、黒色膜にガス処理を行なうことが好ましい。

【0042】

このような黒色膜のガス処理は、たとえば次のようにして行なうことができる。まず黒色メッキ膜の表面を脱脂処理、脱水処理する。次いで好ましくは真空下もしくは不活性ガス雰囲気下にて、100～250℃好ましくは180～220℃にて一定時間保持し、黒色膜の清浄化を行なう。このようなガス処理をすると、黒色膜の水分、汚れは大幅に減少し、耐候性、耐食性、放射特性が大きく改善する。

【0043】

さらにニッケルを主体とする黒色メッキ膜の有する耐候性、耐食性を向上させるために、黒色メッキ膜に不活性ガスによる熱処理に加え、次いでフッ素ガスによる不働態化処理を行なって、黒色メッキ膜の洗浄を行なうとともにフッ化不働態膜皮膜を形成すると、耐食性が向上する。フッ素ガスによって処理する不働態化処理工程は、一般的なパッシベーション方法でも良いが、特許第3094000号に記載された方法を採用することがより好ましい。

【0044】

以下黒色メッキ膜が黒色ニッケル膜である場合について説明する。

【0045】

黒色ニッケル膜上にフッ化不働態皮膜を形成する方法としては、まず黒色ニッケル膜に強制酸化処理を行なう。この強制酸化処理は、反応炉内にて、酸素、亜酸化窒素、過酸化窒素、またはオゾンなど酸化性ガスを高温下で黒色ニッケル膜と接触させて行うことができる。これら酸化性ガスは、中性ガス、不活性ガスとの混合ガスとして用いることができる。酸化反応は、通常250℃～500℃で行われる。反応時間は6時間～48時間である。このようにして黒色ニッケル膜を強制酸化することにより、黒色ニッケル膜の表面側が酸化され、酸化ニッケルを含む黒色ニッケル層が形成される。この際に、表面上の炭素、炭化水素等は酸素ガスにて燃焼除去され同時に被膜中の水分もほぼ被膜中から排出されこれらを含まない高品位な状態となる。

【0046】

ついで表面が酸化された黒色ニッケル膜をフッ化処理してフッ化ニッケル層を形成する。

【0047】

具体的には、たとえば無電解ニッケルメッキによりニッケル合金膜を表面に形成した基材を、常圧で酸化性ガスを流通する反応炉に装着し、反応炉を所定の温度に加熱して所定時間保持した後にさらに所定温度にてフッ化ガスを充填して所定時間反応させて、酸化ニッケル膜のフッ素化処理を行う。

【0048】

フッ化処理は、フッ素、三フッ化塩素、三フッ化窒素などの100%ガス、またはこれらのガスを窒素、ヘリウム、アルゴンなどのフッ化性ガスにて希釈したガス、あるいはフッ素などのプラズマガスを用いて行う。フッ素化処理温度は常圧下では通常200℃～400℃で行われる。反応時間は通常1時間～24時間である。

【0049】

このフッ化処理により、ニッケル合金膜の表面に形成された酸化ニッケル膜の酸素とフッ素が反応して表面側の一部にフッ化ニッケル層が形成される。このフッ化ニッケル層は通常表面層側ではほぼ化学量論的にニッケルとフッ素が反応して形成されるNiF₂層を形成している。完全に酸化ニッケルがフッ素化される必要はなく、またニッケル単体で存在しても良いが酸化ニッケル層との境界領域以外の部分では酸素は検出レベル未満となるようにフッ素へ置換されていることが好ましい。

【0050】

このように本発明では黒色の発現をしている黒色ニッケル膜の全てをフッ化ニッケル層に置換するのではなくたとえば反応処理時間、温度などのフッ素化処理条件を適切に調整することによって色調に変化をもたらすこともなく黒色ニッケル膜を残存させている。

【0051】

なお、このようにして得られる基材—無光沢メッキ膜—無電解メッキ膜—黒色膜、基材—無光沢メッキ膜—無電解メッキ膜—黒色膜—フッ化ニッケル膜の各膜厚は、無光沢メッキ膜は好ましくは5～30ミクロンであり、被膜の耐久性や生じる被膜の応力等の点から無電解メッキ膜と黒色膜との合計膜厚は2～10ミクロンであることが好ましく、フッ化ニッケル膜はフッ化不働態層として耐候性、耐食性の点から0.05～0.3ミクロンであることが好ましい。

【実施例】

以下、実施例により本発明を説明するが本発明はこれらの実施例に限定されない。

【実施例1】

【0052】

ステンレス鋼基材（SUS316L）を表面処理前処理として酸洗いをした後、この基材を無光沢電解メッキ浴（組成：硫酸ニッケル（300g/L）、塩化ニッケル（45g/L）、ホウ酸（45g/L）、安定剤（適量）、乳剤（適量）、pH4.5、温度55℃）にて陰極電流密度4A/dm²として所定時間反応させ、ステンレス鋼の表面に無光沢ニッケル膜を10ミクロンの膜厚で形成した。

【0053】

その後、無光沢ニッケル膜が形成された基材を、無電解ニッケルメッキ浴（硫酸ニッケル（25g/L）、次亜リン酸（20g/L）、錯化剤（適量）、硫化鉛（5mg/L）pH4.5、温度90℃）に浸漬して所定時間反応させ、無電解ニッケル膜を10ミクロンの膜厚で形成した。

【0054】

次いで無電解ニッケル膜が形成された基材を、後処理として化成処理液に30秒浸漬して反応させ十分に洗浄した後、乾燥し、黒色ニッケル膜を形成した。化成処理としては、特許第2023576号に記載されているように塩化第二鉄水溶液を用いて行なった。

【0055】

湿式法にて黒色ニッケル膜を形成後、常圧気相流通式反応炉に、この黒色ニッケル合金膜を形成した基材を炉内部に装着し、減圧下200℃にて2時間前処理した後、窒素ガス（99.999%）を導入しながら、250℃まで昇温した。そしてこの温度で12時間黒色ニッケル合金膜の安定化処理を行った。その後、反応炉内の窒素ガスを20%F₂ガス（窒素希釈）を導入、反応炉内をF₂ガスで完全置換し、そのまま12時間保持し、黒色ニッケル合金膜の表面のフッ素化処理を行なって、フッ化不働態膜を形成した。所定時間後にフッ素ガスを窒素ガスにて置換しそのまま1時間保持した後に降温した。

【実施例2】

【0056】

アルミニウム基材（A5083材）をアルカリエッチング剤（NaOH50g/L、50℃、3分）にて表面を粗化した後、一般的なダブルジンケート法によって表面に無電解ニッケルメッキ浴（組成：硫酸ニッケル（25g/L）、次亜リン酸（20g/L）、錯化剤（適量）、pH4.5、温度90℃）に浸漬して所定時間反応させアルミニウム表面に無光沢のニッケル—リン合金膜を10ミクロンの膜厚に形成した。

【0057】

その後、無光沢ニッケル—リン合金膜が形成された基材を、無電解ニッケルメッキ浴（硫酸ニッケル（25g/L）、次亜リン酸（20g/L）、錯化剤（適量）、安定剤（適量）、硫化鉛（5mg/L）、pH4.5、温度90℃）に浸漬して所定時間メッキ反応を行ない、無電解ニッケル膜を10ミクロンの膜厚で形成した。

【0058】

化成処理として化成処理液に30秒浸漬して反応させ、次いで十分に洗浄した後、乾燥し黒色ニッケル皮膜を形成した。化成処理液としては、硝酸ニッケル60g/Lを用い、化成処理は40℃で行なった。

【0059】

このようにして湿式法にて黒色ニッケル膜を形成後、常圧気相流通式反応炉に、この黒

色ニッケル合金膜を形成した基材を、炉内部に装着し、減圧下200℃にて2時間前処理した後、窒素ガス(99.999%)を導入しながら、250℃まで昇温した。そしてこの温度で12時間黒色ニッケル合金膜の安定化処理を行った。その後に、反応炉内の窒素ガスを20%F₂ガス(窒素希釈)を導入、交換置換した。完全置換後そのまま12時間保持し、黒色ニッケル合金膜の表面のフッ素化処理を行なって、フッ化不働態膜を形成した。所定時間後にフッ素ガスを窒素ガスにて置換しそのまま1時間保持した後に降温した。

【実施例3】

【0060】

ステンレス鋼基材(SUS316L)を表面処理前処理として酸洗いをした後、無光沢電解メッキ浴(組成：硫酸ニッケル(300g/L)、塩化ニッケル(45g/L)、ホウ酸(45g/L)、安定剤(適量)、乳剤(適量)、pH4.5、温度55℃)にて陰極電流密度4A/dm²として所定時間反応させ、ステンレス鋼の表面に無光沢ニッケル膜を10ミクロンの膜厚で形成した。

【0061】

その後、無光沢ニッケル膜が形成された基材を、無電解ニッケルメッキ浴(硫酸ニッケル(25g/L)、次亜リン酸(20g/L)、錯化剤(適量)、安定剤(適量)、硫化鉛(適量)、pH4.5、温度90℃)に浸漬して所定時間メッキ反応を行ない、無電解ニッケル膜を10ミクロンの膜厚で形成した。

【0062】

後処理として化成処理液に30秒浸漬して反応させ十分に洗浄した後、乾燥し黒色ニッケル皮膜を形成した。化成処理としては特許第2023576号に記載の塩化第二鉄水溶液を用いた。

【0063】

湿式法にて黒色ニッケル膜を形成後、常圧気相流通式反応炉に、この黒色ニッケル合金膜を形成した基材を炉内部に装着し、空気流通下200℃にて2時間乾燥処理した。

【実施例4】

【0064】

ステンレス鋼基材(SUS316L)を表面処理前処理として酸洗いをした後、無電解複合メッキ浴(硫酸ニッケル(25g/L)、次亜リン酸(20g/L)、錯化剤(適量)、安定剤(適量)、添加剤(適量)、SiC粒子3ミクロン径10g/L、pH4.5、温度90℃)に浸漬して所定時間反応させ、ステンレス鋼の表面に無光沢複合ニッケルーリン合金膜を10ミクロンの膜厚で形成した。

【0065】

その後、無光沢複合ニッケルーリン合金膜が形成された基材を、無電解ニッケルメッキ浴(硫酸ニッケル(25g/L)、次亜リン酸(20g/L)、錯化剤(適量)、安定剤(適量)、硫化鉛(5mg/L)、pH4.5、温度90℃)に浸漬して所定時間反応させ、無電解ニッケル被膜を10ミクロンの膜厚で形成した。後処理として化成処理液に30秒浸漬して反応させ十分に洗浄した後、乾燥し黒色ニッケル皮膜を形成した。化成処理としては、硝酸ニッケル60g/Lを用いて、40℃で行なった。

【0066】

湿式法にて黒色ニッケル膜を形成後、常圧気相流通式反応炉に、この黒色ニッケル膜を形成した基材を炉内部に装着し、空気流通下200℃にて2時間乾燥処理した。

【0067】

【比較例1】

ステンレス鋼基材(SUS316L)を表面処理前処理として酸洗いをした後、この基材を無電解ニッケルメッキ(組成：硫酸ニッケル(25g/L)、次亜リン酸(20g/L)、錯化剤(適量)、安定剤(適量)、pH4.5、温度90℃)に浸漬して所定時間反応させ、ステンレス表面にニッケルーリン合金膜を10ミクロンの膜厚で形成した。

【0068】

その後、ニッケル-リン合金膜が形成された基材を、黒色化するための無電解ニッケルメッキ浴（硫酸ニッケル（25 g/L）、次亜リン酸（20 g/L）、錯化剤（適量）、安定剤（適量）、硫化鉛（5 mg/L）、pH 4.5、温度 90℃）に浸漬して所定時間反応させ、無電解ニッケル被膜を 10 ミクロンの膜厚で形成した。後処理として化成処理液に 30 秒浸漬して反応させ十分に洗浄した後、空気流通下 200℃にて 2 時間乾燥処理し、黒色ニッケル膜を形成した。形成した総膜厚は、20 ミクロンである。

【0069】**[比較例 2]**

ステンレス鋼基材（SUS316L）を表面処理前処理として酸洗い等をした後、電解メッキ浴（組成：硫酸ニッケル（300 g/L）、塩化ニッケル（45 g/L）、ホウ酸（45 g/L）、安定剤（適量）、pH 4.5、温度 55℃）にて陰極電流密度 4 A/dm²として所定時間反応させ、ステンレス鋼の表面に光沢ニッケル膜を 15 ミクロン形成した。

【0070】

その後、光沢ニッケル膜が形成された基材を、黒色の電解ニッケルメッキ浴（硫酸ニッケル（70 g/L）、硫酸アンモニウム（40 g/L）、硫酸亜鉛（30 g/L）、チオシアン酸ナトリウム（20 g/L）、pH 5、温度 50℃）に浸漬して陰極電流密度 1 A/dm²として所定時間反応させ十分に洗浄した後、空気流通下 200℃にて 2 時間乾燥処理し、黒色ニッケル被膜を 5 ミクロンの膜厚で形成した。形成した総膜厚は、20 ミクロンである。

【0071】**[比較例 3]**

ステンレス鋼基材（SUS316L）を表面処理前処理として酸洗い等をした後、電解メッキ浴（組成：硫酸ニッケル（300 g/L）、塩化ニッケル（45 g/L）、ホウ酸（45 g/L）、安定剤（適量）、pH 4.5、温度 55℃）にて陰極電流密度 4 A/dm²として所定時間反応させ、ステンレス鋼の表面に無光沢ニッケル膜を 15 ミクロン形成した。

【0072】

その後、無光沢ニッケル膜が形成された基材を、黒色の電解クロムメッキ浴（三酸化クロム（250 g/L）、フッ化バリウム（4 g/L）、温度 30℃）に浸漬して陰極電流密度 30 A/dm²として所定時間反応させ、十分に洗浄した後、空気流通下 200℃にて 2 時間乾燥処理し、黒色クロム被膜を 1～2 ミクロンの膜厚で形成した。形成した総膜厚は、17 ミクロンである。

【0073】**放射率**

実施例 1～4 および比較例 1～3 で形成した黒色膜付基材について、放射率をフーリエ変換赤外分光光度計（日本電子（株） JIR-100）にて測定した結果を表 1 に示す。
。標
準光源として 80℃および 160℃を用い、2200～700 cm⁻¹の平均放射率を測定した。

【0074】

【表 1】

表 1 放射率

	平均放射率 (%)
実施例 1	82.3
実施例 2	80.2
実施例 3	81.3
実施例 4	80.6
比較例 1	45.7
比較例 2	42.1
比較例 3	49.8

参考

s a m p l e	平均放射率 (%)
アルミニウム A5083	0.03
ステンレス鋼 SUS316L	0.10

【0075】

本発明の実施例 1～4 はいずれも放射率が 80% 以上の高い数値を示し、これまでの湿式法により得られる黒色ニッケルメッキ膜や黒色クロムメッキ膜に比べ、大きく向上していることが明らかである。

【0076】

放熱特性評価試験

放熱特性を評価するために、図 1 の評価試験装置を用いて放熱特性を測定した。黒色膜付基材を、黒色膜が上方に向くように加熱板上に載置し、この加熱板の下部を電気加熱によって 100℃ に加熱し、黒色膜の表面温度を、赤外線放射温度計を用いて測定した。実施例 1～4 および比較例 1～3 について各基材の黒色膜の温度を測定し、結果を表 2 に示す。

【0077】

【表 2】

表 2 放熱特性

	赤外線放射温度計指示 (黒色膜表面温度) (°C)
実施例 1	74
実施例 2	66
実施例 3	73
実施例 4	71
比較例 1	61
比較例 2	60
比較例 3	62

参考

s a m p l e	赤外線放射温度計指示 (°C)
アルミニウム A5083	53
ステンレス鋼 SUS316L	58

【0078】

放出される赤外線量は、放射率の大きな数値であった実施例 1～4 が大きな数値を示し、放熱特性が優れていることが明らかとなった。

【0079】

放出ガス特性

各黒色膜付基材について、放出ガス特性を測定した結果を、表 3 に示す。黒色膜付基材を真空機器類に用いる場合には、できる限り放出ガス量の少ない黒色膜付基材が望まれる。

【0080】

実施例 1～3 および比較例 1～3 の各基材を真空中にて加熱した際に、基材上に設けられた被膜より発生するガスを質量分析法 (アネルバ社製四重極質量分析計 M-QA200TS 型) によって測定解析した。加熱温度としては室温より昇温し 400℃まで昇温し、放出するガスを解析した。

【0081】

【表 3】

表 3 放出ガス特性

成 分	実施例 1	実施例 2	実施例 3
H ₂	0.56	0.76	0.54
H ₂ O	64.82	75.13	100.94
HF	22.13	56.62	78.64
CO ₂	24.50	55.22	177.85
PF ₂	3.31	10.21	8.97
その他	147.52	92.84	111.01
合 計	262.84	290.78	477.95

成 分	比較例 1	比較例 2	比較例 3
H ₂	0.51	0.15	43.27
H ₂ O	227.77	212.16	206.69
HF	0	0	12.06
CO ₂	44.0	139.20	123.0
PF ₂	8.47	0	1.47
その他	269.94	164.96	178.25
合 計	550.69	534.81	565.74

(単位 ; m a s s p p m)

【0082】

総検出量 (m a s s p p m) はフッ化不働態処理の実施される実施例 1 ~ 2 において優れた値であった。特に炭素由来の汚染物質が極めて減少していたほか水分についても少ない数値であった。比較例 1 ~ 3 では、水分が大きく数倍検出された他、比較例 3 においては水素が内部に多く存在することが解った。

【0083】

耐食特性

黒色膜付基材の耐食特性について検討した結果を、表 4 に示す。黒色膜は、その用途において退色することなく耐食被膜として機能することが望まれる。

【0084】

耐食性評価試験は、腐食水溶液として 35% 塩化水素水溶液を封入した容器内へ、室温下 (25℃) 24 時間暴露した際の黒色膜の重量減少量を測定して評価した。さらに比較材料として、市販の無電解ニッケルメッキを 20 ミクロンの膜厚で形成した試験片を用いて行なった。

【0085】

【表 4】

表 4 耐食性

	重量減少率 (%)
実施例 1	0.68
実施例 2	0.69
実施例 3	1.43
比較例 1	1.45
比較例 2	23.1
比較例 3	12.8

参考

s a m p l e	重量減少率 (%)
ニッケルーリン無電解メッキ 20ミクロン	0.70

【0086】

表4により、実施例1～3の黒色膜が、これまでの市販の黒色膜である比較例2および比較例3に比べ大きく耐食性について改善された被膜であった。さらにフッ化処理を実施した実施例1～2においてはフッ化不働態膜を成膜した効果により、重量減少量が半減しており、さらに耐食性が優れた黒色膜で有ることが明らかである。

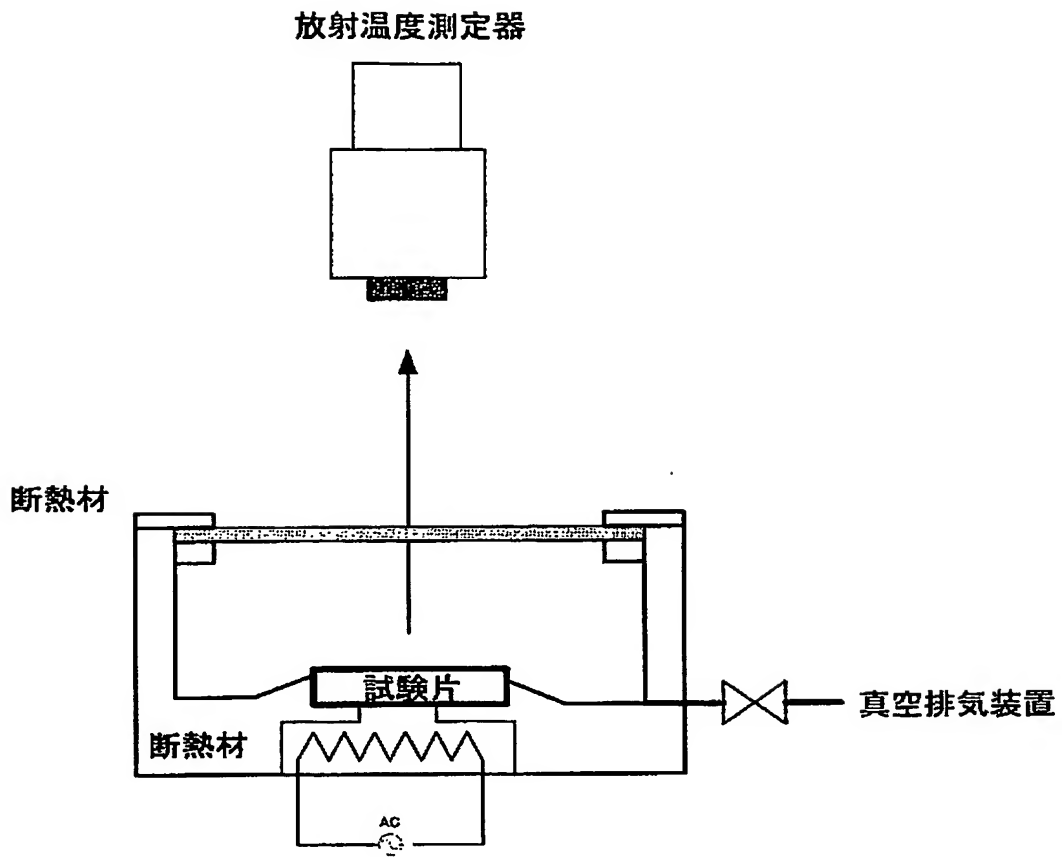
【図面の簡単な説明】

【0087】

【図1】図1は、黒色膜付基材（試験片）の放熱特性測定装置である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 基材表面に無光沢メッキ膜を形成し、該メッキ膜の表面に硫黄化合物または窒素化合物を含む無電解メッキ膜を形成し、この膜の表面に黒色膜を形成することからなる黒色膜付基材の製造方法が提供される。

【効果】 この黒色膜付基材は、半導体素子や真空機器、回転機器または熱交換器など摺動や摩擦などによって発熱したり、化学反応によって発熱・蓄熱したりする機器に用いられ、黒色膜は放射率 0.8 以上の優れた放熱特性を有する。

またこの黒色膜は、ハロゲン系の腐食性ガスに対する耐食性に優れ、さらに真空機器において放出ガス特性および耐食性に優れる。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 2 9 0 7 5 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 0 0 4]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号
氏 名	昭和電工株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.